

Cyclooctadienine – hoch gespannte C_8H_8 -Kohlenwasserstoffe

Heinz Kolshorn und Herbert Meier*

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz,
J.-J.-Becher-Weg 18–20, 6500 Mainz

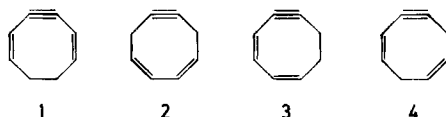
Eingegangen am 27. Dezember 1983

Mit Hilfe der MNDO-Methode werden die energieärmsten Konformationen der vier strukturisomeren Cyclooctadienine **1–4** berechnet. Aus ihren Bildungswärmen ΔH_f können durch Bezug zu den Cyclooctatrienen **5** und **6** die geometrischen Ringspannungen E_g abgeschätzt werden. Als experimentelle Sonde für die Ringspannung dienen die UV-, IR (Raman)- und ^{13}C -NMR-Spektren.

Cyclooctadienyne – Highly Strained C_8H_8 -Hydrocarbons

Applying the MNDO-method the conformations with lowest energy of the isomeric cyclooctadienyne **1–4** are calculated. The geometrical ring strains E_g can be evaluated from the enthalpies of formation ΔH_f in relation to the cyclooctatrienes **5** and **6**. UV, IR (Raman) and ^{13}C NMR spectra serve as an experimental probe for the ring strain.

Bei Einführung von ein, zwei oder drei Doppelbindungen in den Cyclooctinring nehmen thermodynamische und kinetische Stabilität graduell ab. Nach der Untersuchung der Cyclooctenine^{1,2)} haben wir uns den vier strukturisomeren Cyclooctadieninen **1–4** zugewendet.



Auf der Basis von vollständigen Geometrieoptimierungen wurden nach der MNDO-Methode³⁾ die energieärmsten Konformationen und ihre Bildungsenthalpien ΔH_f berechnet. 1,5-Cyclooctadien-3-in (**1**) besitzt danach C_2 -Symmetrie. Wie Abb. 1 (links) zeigt, liegen die sechs π -Elektronenzentren C-1 bis C-6 weitgehend in einer Ebene, während C-7 und C-8 aus dieser Ebene nach oben bzw. nach unten herausragen. Eine Veränderung der Bindungslängen gegenüber Standardwerten tritt hier wie bei den Isomeren **2–4** nur in ganz geringem Umfang auf. Dagegen sind alle Bindungswinkel stark verzerrt. Das gilt besonders für die Winkel an der Dreifachbindung ($\Delta\alpha = 27.3^\circ$). Im Teil b der Abb. 1 (links) sind die CCC-Torsionswinkel wiedergegeben. Es fällt auf, daß sowohl die Doppelbindungen wie die cisoid verzerrte Dreifachbindung von Null verschiedene Torsionswinkel haben.

1,3-Cyclooctadien-6-in (**2**) besitzt eine nahezu ebene C_2 -Konformation als energieärmste Form (Abb. 1, rechts); außer den sechs π -Zentren sind also auch die gesättigten Ringglieder C-5 und C-8 fast koplanar. Demgemäß sind alle Torsionswinkel relativ

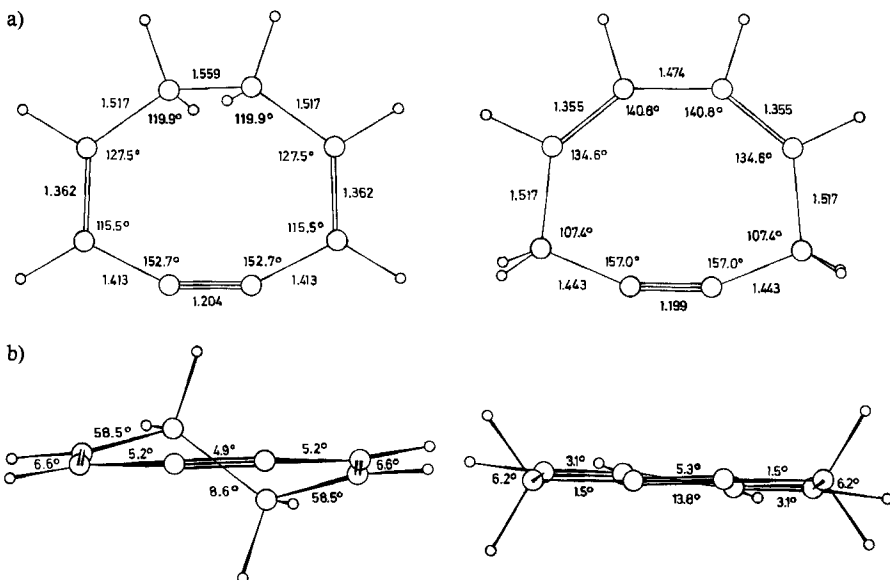


Abb. 1. Stereoskopische Projektionen der energieärmsten Konformation von 1,5-Cyclooctadien-3-in (1) (links) und von 1,3-Cyclooctadien-6-in (2) (rechts), berechnet nach der MNDO-Methode.
a) Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel, b) Torsionswinkel

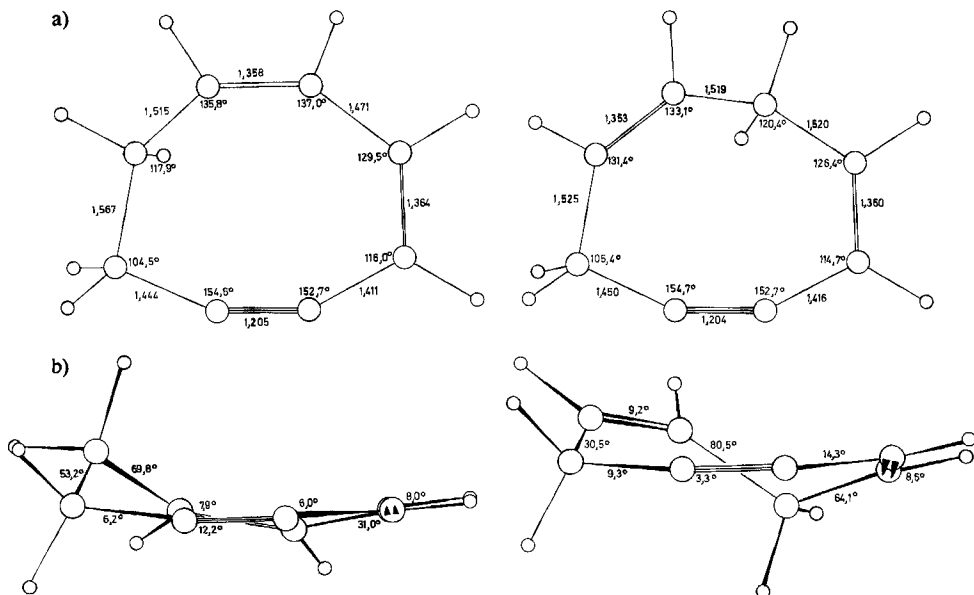


Abb. 2. Stereoskopische Projektionen der energieärmsten Konformation von 1,3-Cyclooctadien-5-in (3) (links) und von 1,6-Cyclooctadien-3-in (4) (rechts), berechnet nach der MNDO-Methode.
a) Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel, b) Torsionswinkel

klein. Die Winkel an der Dreifachbindung sind wieder stark verengt ($\Delta\alpha = 22.9^\circ$), die Winkel an den Doppelbindungen dagegen aufgeweitet ($\Delta\alpha = 14.2^\circ$ bzw. 20.8°).

Die Isomeren **3** und **4** besitzen laut MNDO-Rechnung C_1 -Konformationen, die von der Ebene stark abweichen (Abb. 2, links und rechts). In beiden Fällen treten starke Winkeldeformationen auf, wobei die Winkel an der Dreifachbindung wiederum am stärksten betroffen sind ($25.3^\circ \leq \Delta\alpha \leq 27.3^\circ$).

Andere Konformationen wie C_3 bei **1–4** oder C_{2v} bei **1** sind wesentlich energiereicher ($\Delta\Delta H_f > 18$ kJ/mol). Eine Ausnahme bildet lediglich die C_{2v} -Konformation von **2**, die nur 0.3 kJ/mol höher liegt als das absolute Minimum der in Abb. 1 (rechts) wiedergegebenen C_2 -Konformation. Da man bei so kleinen Differenzen $\Delta\Delta H_f$ mit Sicherheit im Grenzbereich der Zuverlässigkeit einer semiempirischen Quantenmechanik ist, läßt sich die Konformation von **2** im Gegensatz zu **1**, **3** und **4** nur alternativ vorhersagen: Man hat entweder die fast ebene C_2 -Konformation oder eine total ebene C_{2v} -Konformation.

Die berechneten Bildungsenthalpien von **1** bis **4** liegen eng benachbart zwischen 380 und 386 kJ/mol. Um die Größe der geometrischen Ringspannung zu ermitteln, wurden die Cyclooctatriene **5** und **6** als Bezugssysteme herangezogen. Subtrahiert man die Hydrierwärme der Reaktion 2-Butin \rightarrow *cis*-2-Buten von der Enthalpiedifferenz $\Delta\Delta H_f$ Cyclooctadien/Cyclooctatrien, so erhält man ein gutes Maß für die geometrische Ringspannung E_g . In E_g sind die Wechselwirkungen nicht direkt aneinander gebundener Atome nicht enthalten. Das hier verwendete Näherungsverfahren geht davon aus, daß diese Wechselwirkungen in den Cycloalkinen von ähnlicher Größenordnung sind wie in den entsprechenden Cycloolefinen. Die Abb. 3 veranschaulicht diesen Zusammenhang zwischen den Bildungsenthalpien ΔH_f und den geometrischen Ringspannungen E_g . Der Vergleich von **3** bzw. **1** mit dem Hydrierungsprodukt **5** führt zu E_g -Werten von 114 bzw. 119 kJ/mol. Analog erhält man aus dem Vergleich von **2** bzw. **4** mit **6**

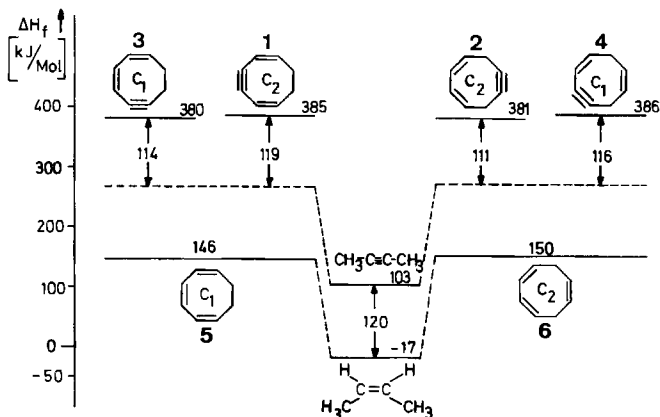


Abb. 3. Bildungsenthalpien ΔH_f und geometrische Ringspannungen E_g der Cyclooctadiene **1–4**, berechnet nach der MNDO-Methode

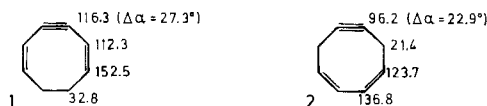
$E_g = 111$ bzw. 116 kJ/mol⁴⁾. Die geometrischen Spannungsenergien von **1–4** liegen also wesentlich höher als die Werte bei den Cycloocteninen²⁾; die Streuung der E_g -Werte innerhalb der konstitutionsisomeren Cyclooctadiene ist jedoch gering. Bei dem Ein-

bau einer dritten Doppelbindung in den Cyclooctinring, also beim 1,2-Dehydrocyclooctatetraen (1,3,5-Cyclooctatrien-7-in) ist mit einem weiteren graduellen Anstieg von E_g zu rechnen.









Während Cyclooctin und die drei stellungsisomeren Cyclooctenine¹⁾ in reiner Form isolierbar sind, gelingt das in der Reihe der Cyclooctadienine nur bei den Vertretern 1 und 2³⁾; die unsymmetrischen Verbindungen 3 und 4 sind dazu zu kurzlebig – man kann sie nur in situ erzeugen und umsetzen⁶⁾. Entscheidend für die Reindarstellung ist nicht die *thermodynamische Stabilität*, die z. B. durch die Bildungsenthalpien ΔH_f zum Ausdruck gebracht wird, und auch nicht die geometrische Ringspannung E_g , sondern entscheidend ist die *kinetische Stabilität*, also die Höhe der Aktivierungsschwellen gegenüber monomolekularen Isomerisierungen, Dimerisierungen etc.

Die mit Hilfe der MNDO-Methode vorhergesagten energieärmsten Konformationen von 1 und 2 wurden durch ¹H-NMR-spektroskopische Konformationsanalysen bestätigt⁷⁾. Die hohe Ringspannung dokumentiert sich in den spektroskopischen Daten. Im UV-Spektrum in *n*-Hexan liegt der längstwellige π, π^* -Übergang von 1 bei 284 nm ($\lg \epsilon = 2.8$). Zum Vergleich eignet sich das 1,3,5-Cyclooctatrien (5), das ein bezüglich der Orbitalkoeffizienten ganz ähnliches HOMO besitzt. 5 absorbiert bei $\lambda_{\max} = 265$ nm ($\lg \epsilon = 3.6$)⁸⁾, also erheblich kürzerwellig. Eine analoge bathochrome Verschiebung beobachtet man bei 2. Das HOMO von 2 entspricht nach der MNDO-Rechnung dem HOMO von 1,3-Cyclooctadien, schließt also die Dreifachbindung nicht mit ein. Im Gegensatz zum 1,3-Cyclooctadien ($\lambda_{\max} = 229$ nm, $\lg \epsilon = 2.6$)⁹⁾ absorbiert 2 jedoch in *n*-Hexan bei 244 nm ($\lg \epsilon = 4.3$). Der Effekt der Ringspannung auf die energieärmsten π, π^* -Elektronenübergänge ist in erster Linie als Einebnungseffekt zu verstehen. Wie oben ausgeführt, sind die π -Elektronenzentren von 1 und 2 nahezu koplanar. Bei gespannten Cycloalkinen erscheinen die Valenzschwingungen der C \equiv C-Dreifachbindung nicht nur in den Raman-, sondern auch in den IR-Spektren. Streng IR-inaktiv ist diese Schwingung nur bei der Symmetriespezies Σ_g^+ in der Punktgruppe $D_{\infty h}$. Die starke cis-oidale Verzerrung $\Delta\alpha$ des Strukturelements C–C \equiv C–C, gekoppelt mit einer kleinen out-of-plane-Verzerrung $\Theta \approx 5^\circ$, kann durch eine Hybridisierungsänderung von sp in Richtung sp² gedeutet werden. Der Mehrfachbindungscharakter der C \equiv C-Bindung und die entsprechende Kraftkonstante werden dadurch verkleinert, die Wellenlänge der Valenzschwingungsbande vergrößert. Der Effekt ist linear²⁾, d. h. $\bar{\nu}$ ist eine lineare Funktion von $\Delta\alpha$. Die Meßergebnisse von 1 und 2 fügen sich gut in diese Theorie ein. 2 zeigt im IR-Spektrum in CDCl₃ die Dreifachbindungsschwingung bei 2243 cm⁻¹; 1 mit größerem $\Delta\alpha$ absorbiert langwellig verschoben bei 2124 cm⁻¹ (IR in CDCl₃) bzw. 2126.5 (Raman in CDCl₃).

Die partielle Hybridisierungsänderung sollte sich ganz markant im ¹³C-NMR-Spektrum in einer Tieffeldverschiebung bemerkbar machen. Auch dieser Effekt ist in erster Näherung linear²⁾: $\delta(^{13}\text{C}) = f(\Delta\alpha)$. Im einzelnen findet man für 1 und 2 folgende Verschiebungen:



Je größer die Winkelverzerrung an den acetylenischen C-Atomen ist, desto mehr sind die betreffenden C-Kerne zu tiefem Feld verschoben. Ganz besonders deutlich wird dieser Effekt durch den Vergleich der Cycloalkyne mit den entsprechenden Cycloolefinen in ungespannten und gespannten Systemen. Mit wachsendem $\Delta\alpha$ nimmt $\Delta\delta$ drastisch ab!

			$\Delta\delta$ [ppm]	$\Delta\alpha$ [Grad]	E_g [kJ/mol]
	81.5 7		130.3 8	48.8	0
	94.4 9		129.2 10	34.8	17.3
	96.2 2		125.8 6	29.6	22.9
	116.3 1		135.1 5	18.8	27.3

Natürlich spielen sowohl für die ^{13}C -Verschiebungen wie für die Wellenzahlen der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung eine ganze Reihe von Faktoren eine Rolle. Insofern ist eine gewisse Streuung der Werte zu erwarten. Die hier und für die anderen untersuchten Cycloalkyne²⁾ gefundenen linearen Effekte zeigen nur, daß die durch die geometrische Ringspannung E_g bewirkte Verzerrung $\Delta\alpha$ der ausschlaggebende Faktor ist. Die Wellenzahlen der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung und die ^{13}C -Verschiebung der acetylenischen Kohlenstoffatome sind also eine gute Sonde für die Ringspannung.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

Die Synthesen von **1** und **2** sind in der nachstehenden Arbeit⁵⁾ beschrieben. Alle übrigen nicht käuflichen Verbindungen können nach folgenden Literaturvorschriften gewonnen werden: **5**¹⁰⁾, **6**^{11,12)}, **7**¹³⁾, **9**¹⁴⁾.

UV-Spektren: in *n*-Hexan (Uvasol), Beckman Acta VII. – IR-Spektren: in CDCl_3 , Perkin-Elmer-Spektrometer 221 und 281 B. – Raman-Spektrum: in CDCl_3 , Codberg Laser-Raman-Spektrometer BH 21. – ^{13}C -NMR-Spektren: in CDCl_3 , WH 90 (22.63 MHz) und WM 400 (100.620 MHz) der Firma Bruker. Deuteriumsignal des Lösungsmittels als Locksignal und interner Standard mit $\delta = 77.0$ gegenüber TMS.

Die MNDO-Rechnungen wurden an einem Telefunkengerät TR 440 durchgeführt.

- 1) *H. Petersen und H. Meier*, Chem. Ber. **113**, 2383 (1980).
- 2) *H. Meier, H. Petersen und H. Kolshorn*, Chem. Ber. **113**, 2398 (1980).
- 3) *M. J. S. Dewar und W. Thiel*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4899, 4907 (1977).
- 4) Gute experimentelle Hydrierwärmern von **1–4** sind bisher nicht zugänglich, da die Systeme **1–4** zu kurzlebig sind oder parallel zur Hydrierung Isomerisierungen oder Dimerisierungen eingehen.
- 5) *T. Echter und H. Meier*, Chem. Ber. **118**, 182 (1985), nachstehend.
- 6) *N. Hanold und H. Meier*, Chem. Ber. **118**, 198 (1985).
- 7) *H. Meier, P. König, T. Molz, R. Gleiter und W. Schäfer*, Chem. Ber. **118**, 210 (1985).
- 8) *A. C. Cope, C. L. Stevens und F. A. Hochstein*, J. Am. Chem. Soc. **72**, 2510 (1950).
- 9) *A. C. Cope und L. L. Esters*, J. Am. Chem. Soc. **72**, 1128 (1950).
- 10) *N. Heap, G. E. Green und G. H. Whitham*, J. Chem. Soc. (C) **1969**, 160.
- 11) *W. Sanne und O. Schlichting*, Angew. Chem. **75**, 156 (1963).
- 12) *W. O. Jones*, J. Chem. Soc. **1954**, 1808.
- 13) *U. Timm und H. Meier*, J. Heterocycl. Chem. **16**, 1295 (1979).
- 14) *H. Bühl, H. Gugel, H. Kolshorn und H. Meier*, Synthesis **1978**, 536.

[426/83]